

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off enlegungsschrift  
⑩ DE 196 17 106 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
G 01 N 21/64  
G 01 N 33/18  
G 01 N 33/24

②1 Aktenzeichen: 196 17 106.7  
②2 Anmeldetag: 19. 4. 96  
④3 Offenlegungstag: 23. 10. 97

⑦1 Anmelder:  
LLA Umwelttechnische Analytik und Anlagen GmbH,  
12489 Berlin, DE

⑦2 Erfinder:  
Lucht, Hartmut, Dr., 12524 Berlin, DE; Kremer,  
Christian, 10407 Berlin, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:  
DE 43 16 690 A1  
DE 31 49 728 A1  
DE 29 25 855 A1  
DE 27 02 332 A1  
US 16 950 A  
Rev.Sci.Instrum., 35, 1964, S. 1725 u. 1726;

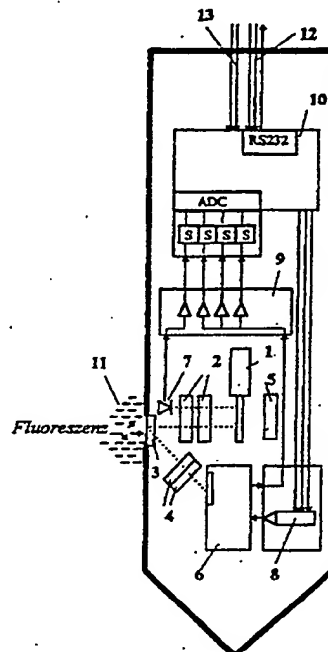
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Fluoreszenzspektrometrische Meßsonde zur Bestimmung von organischen Fremdstoffen in Wasser und Böden

⑤7 Die Erfindung betrifft eine fluoreszenzspektroskopische Meßsonde zur Bestimmung von organischen Fremdstoffen in Wasser und Böden, insbesondere von Aromaten und Mineralölkohlenwasserstoffen an Ort und Stelle, wobei auch die vertikale und horizontale Ausbreitung im Erdreich schnell erfaßt werden soll.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für die Schnellbewertung ohne Probenahme und Probenpräparation oder für Langzeitüberwachungsaufgaben ein feldtaugliches und miniaturisiertes Meßsystem zu schaffen.

Es wird eine Meßsonde vorgeschlagen, bei dem die Sonde eine Lichtquelle (1) mit nachgeschalteten spektralen Filtern (2) und Meßfenster (3) enthält, bei dem unmittelbar hinter dem Meßfenster das zu messende Wasser oder der zu messende Boden (11) lokalisiert ist, bei dem vor dem Meßfenster in der Sonde weitere Spektralfilter (4) angeordnet sind, durch die die in dem Wasser oder in dem Boden angeregte Fluoreszenzstrahlung gerichtet ist, bei dem hinter den Spektralfiltern in Richtung der Fluoreszenzstrahlung ein Fotodetektor (6) angeordnet ist und bei dem in der Sonde die komplette Meßelektronik mit der Stromversorgung (8), Verstärkungsstufen (9) und Mikrorechner (10) angeordnet ist.



DE 196 17 106 A 1

DE 196 17 106 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine fluoreszenzspektrometrische Meßsonde zur Bestimmung von organischen Fremdstoffen in Wasser und Böden. Den Bodenbereich betreffend soll die Sonde insbesondere für Deponien, wie Reststoff- und/oder Sonderabfalldeponien und für mit Altlasten befrachtete Gebiete, wie Gaswerkstandorte, Tanklager und Pipelines, eingesetzt werden, wobei auch die vertikale und horizontale Ausbreitung im Erdreich schnell erfaßt werden soll. Ferner sollen Fremdstoffe in belasteten Gewässern, im Grundwasser, im Gebrauchswasser und in belasteten Schlämmen gemessen werden.

Zur Ermittlung von organischen Schadstoffen im Wasser und Erdreich, insbesondere auch von Aromaten, Phenolen und Mineralölkohlenwasserstoffen ist es bekannt, Proben aus dem Erdreich zu entnehmen, die Schadstoffe mit Lösungsmitteln zu extrahieren und anschließend mittels IR-Spektrometrie oder chromatographischen Methoden zu analysieren. Diese Verfahrensweise ist sehr aufwendig und belastet durch das Lösungsmittel die Umwelt. Die Probennahme und die Schadstoffextraktion verursachen den wesentlichen Anteil der Ungenauigkeit der qualitativen Messung. Die Erfassung von Fremdstoffen in Wasser und Böden läßt sich erheblich vereinfachen, wenn die Messung an Ort und Stelle erfolgt. Fluoreszenzspektrometer werden seit einigen Jahren auf Grund ihrer hohen Nachweisempfindlichkeit erfolgreich zur vor Ort Messung eingesetzt. In der Veröffentlichung "A fiber-optical sensor for polynuclear aromatic hydrocarbons based on multidimensional fluorescence", Fourth International Meeting on Chemical Sensors, Vol. b13, September 1992 Tokyo, Jp, S. 288—292 beschreibt U. Panne einen faseroptischen Sensor zur Messung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Licht eines Stickstofflasers wird über eine optische Faser zu der Sonde geleitet, in der Sickerwasser zur Fluoreszenz angeregt wird. Das Fluoreszenzlicht wird über eine weitere Faser zu einem Detektormodul geleitet und spektral sowie zeitaufgelöst gemessen. Die Meßanordnung ist kompliziert, teuer und stör anfällig. Die optischen Fasern bringen erheblichen Lichtverlust. Das gesamte Meßsystem hält den rauen Einsatz im Feld nur begrenzte Zeit Stand und ist für Langzeitüberwachungssysteme gänzlich ungeeignet.

In den letzten Jahren belegen eine große Anzahl von Veröffentlichungen eine lebhaftere Entwicklungstätigkeit auf dem Sektor optischer Sensoren. Optische Sensoren sind in der Regel faseroptische Sensoren, bei denen Indikatorfarbstoffe in eine schützende Membran eingeschlossen werden. Diese reagieren auf Änderungen des pH-Wertes durch Farbumschlag, durch Einwirkung des Analyten mit Fluoreszenzlöschung oder in Kombination mit Enzymen auf Bioanalyte. Daneben finden Evaneszenzfeldtechniken an Bedeutung. Elektromagnetische Strahlung ist durch einen Feldvektor charakterisiert, der im Fall der Totalreflexion in Fasern vom optisch dichteren zum optisch dünneren Medium exponentiell abklingt. Man nennt diese Erscheinung evaneszentes Feld. Veränderungen an der Phasengrenze verändern dieses Feld und wirken so auf den Lichtleiter zurück. Die sich dadurch ergebenden Veränderungen der optischen Eigenschaften der Faser werden gemessen.

Der einfachste Fall für einen optischen Sensor ist ein Lichtleiter bei dem das "cladding" (Mantel) entfernt worden ist und durch eine Schicht ersetzt wird, deren Brechungsindex sich unter Einwirkung des Analyten

verändert. Ein Beispiel für einen derartigen Sensor ist der "PetroSense Hydrocarbon Analyzer" der Firma FCI Environmental Inc., USA. Mineralölkohlenwasserstoffe, die mit dem Sensor in Kontakt kommen, verändern den Brechungsindex des Mantels und damit das durch die Faser übertragene Licht. Selbst sehr kleine Veränderungen im Brechungsindex führen zur großen Veränderung der Transmission. Diese Veränderungen können auf die Summenbelastung mit Mineralölkohlenwasserstoffen geeicht werden. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei einigen 100 mg/kg und ist für viele Anwendungen nicht ausreichend. Zur Messung der Fremdstoffe, in der Regel unpolare Stoffe, müssen diese in den Mantel der Faser diffundieren, was je nach der Größe der Moleküle sehr zeitaufwendig ist. Der Meßablauf ist entsprechend träge, so daß die überwiegende Anwendung im Bereich der Langzeitüberwachung erfolgt.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, das Vorhandensein von Schadstoffen, insbesondere von Aromaten und Mineralölkohlenwasserstoffen im Wasser und Erdreich ohne Probennahme und Probenextraktion zu ermöglichen, ein robustes und einfach zu handhabendes Meßsystem zu haben, das den rauen Umweltansprüchen gerecht wird, eine Nachweisempfindlichkeit bis in den ppb-Bereich zu erzielen, und für eine schnelle vor Ort Messung kurze Ansprechzeiten zu realisieren.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 angegebenen Merkmale gelöst.

Vorteilhafte Weiterentwicklungen sind in den abhängigen Ansprüchen gekennzeichnet.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß innerhalb kurzer Zeit an Ort und Stelle mit hoher Empfindlichkeit und kurzer Meßzeit die Belastung mit Fremdstoffen gemessen werden kann. Das Gerät kann in Verbindung mit geologischer Sondierungstechnik ohne teure und empfindliche optische Faserkabel die horizontale und vertikale Ausbreitung von Fremdstoffen in Wasser und Böden bestimmen. Die Sonde als komplettes Meßsystem kann für Langzeitüberwachungsaufgaben im Boden oder im Wasser fest installiert werden und zyklisch abgefragt werden.

Die Erfindung wird anhand von in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 eine Darstellung des grundsätzlichen Aufbaus der erfindungsgemäßen Meßsonde,

Fig. 2 eine Ausführungsform der Meßsonde.

Der grundsätzliche Aufbau der Meßsonde umfaßt eine Lichtquelle 1 mit den Spektralfiltern 2 dem Meßfenster 3

an dem sich das zu untersuchende Medium anschließt sowie die Spektralfilter 4 und den Photodetektor 6. Ausgehend von der Lichtquelle 6, die eine Quecksilberlampe ist, wird das Licht über zwei Interferenzfilter 2 auf das Meßfenster 3 und ein kleiner Anteil des Strahlenbündels auf den Photodetektor 7 gelenkt. Hinter der Lichtquelle 1 ist ein Spiegel 5 angeordnet, der den Lichtanteil in Richtung zum Meßfenster 3 erhöht. Der Photodetektor 7 ist eine Silizium-PIN-Fotodiode. Die beiden Interferenzfilter 2 lassen nur ultraviolettes Licht der Quecksilberlinie bei 256 nm passieren und haben unterschiedliche spektrale Bandbreite. Das Meßfenster 3 besteht aus Saphir, ein für die Bodenuntersuchung notwendiges sehr widerstandsfähiges Fenstermaterial. Die Meßsonde wird in den Boden gedrückt, im Boden vergraben oder in Wasser gehängt, so daß das zu messende

Medium 11 unmittelbar am Meßfenster 3 anliegt. Das ultraviolette Licht von der Lichtquelle 1 regt das zu messende Medium 11 zur Fluoreszenzstrahlung an. Diese Strahlung gelangt durch das Meßfenster 3 und zwei weitere breitbandige Spektralfilter 4 auf den Photomultiplier 6. Zur Messung von Monoaromaten und Polyaromaten lassen Spektralfilter 4 einen Spektralbereich von 295 bis 430 nm passieren. Das im Photomultiplier 6 erzeugte elektrische Meßsignal gelangt auf die Eingänge von 3 parallel geschalteten Verstärkern 9, die zueinander in der Verstärkung um den Faktor 10 abgestuft sind. Über Sample&Hold-Schaltkreise und einem Analog/Digital-Wandler, die Peripherie des Mikrorechners 10, gelangt das digitalisierte Meßsignal in den Mikrorechner 10. Die Meßwerte werden dort ausgewertet und gespeichert. Über die Kabel einer seriellen Schnittstelle 12 sowie Stromversorgungsleitungen 13 kann die Sonde mit einem externen Gerät verbunden werden. Das externe Gerät hat neben Stromversorgungsbausteinen für die Lichtquelle und den elektronischen Baugruppen die Aufgabe, die Meßergebnisse aus dem Mikrorechner zu übernehmen und darzustellen. Das externe Gerät besitzt ferner Bedienungselemente für den Dialog.

Übersteuert der Verstärker mit der kleinsten Verstärkung den Analog/Digital-Wandler im Mikrorechner 10, so wird in dem Mikrorechner ein Steuersignal erzeugt, das über den Digital/Analog-Wandler in der Photomultiplerversorgung 8 die Versorgungsspannung des Multiplier senkt.

In Fig. 2 ist eine Ausführungsform der Sonde dargestellt. Die Außenhülle der Sonde wird aus verschraubten Zylindern 14 aus Chrom-Nickel-Stahl gebildet. Am Ende der Sonde befindet sich eine Muffe 16 zur Aufnahme der elektrischen Kabel. Mit dem Gewinde 17 kann die Sonde in Gestänge geologischer Sondierungstechnik eingeschraubt werden. Die Kammer 18 nimmt den Mikrorechner 10 und die Verstärker 9 auf. Für den Einbau in eine Drucksondierungstechnik ist auf die Sonde eine gehärtete Stahlspitze 19 aufgeschraubt.

#### Bezugszeichenliste

1 Quecksilberdampf Lampe	
2 Interferenzfilter	45
3 Saphir-Meßfenster	
4 Spektralfilter	
5 Spiegel	
6 Photomultiplier	
7 Referenz-Photodiode	50
8 Spannungsversorgung mit Digital/Analog-Wandler für den Photomultiplier	
9 Verstärkerstufen	
10 Mikrorechner mit Analog/Digital-Wandler	
11 Stoffprobe	55
12 Kabel der seriellen Schnittstelle	
13 Stromversorgungskabel	
14 Sondenmantel	
15 Sondenverschluß	
16 Kabelmuffe	60
17 Gewinde für Druckgestänge	
18 Raum zur Aufnahme der elektronischen Meßtechnik	
19 Sondenspitze	

Patentansprüche 65

und Böden, insbesondere zur Messung von Aromaten und/oder Mineralölkohlenwasserstoffen, an Ort und Stelle, dadurch gekennzeichnet, daß in der Sonde eine Lichtquelle (1) mit nachgeschalteten spektralen Filtern (2) angeordnet ist, daß die Sonde ein Meßfenster (3) aufweist, durch das die Lichtstrahlung von der Lichtquelle mit den Spektralfiltern austritt,

daß unmittelbar hinter dem Meßfenster (3) das zu messende Wasser oder der zu messende Boden (11) lokalisiert ist, daß vor dem Meßfenster (3) in der Sonde weitere Spektralfilter (4) angeordnet sind, durch die die in dem Wasser oder in dem Boden angeregte Fluoreszenzstrahlung gerichtet ist und daß hinter den Spektralfiltern (4) in Richtung der Fluoreszenzstrahlung ein Fotodetektor (6) angeordnet ist.

2. Fluoreszenzspektroskopische Meßsonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß hinter der Lichtquelle (1) und vor dem Fenster (3) ein weiterer Fotodetektor (7) angeordnet ist, auf den ein geringer Teil des Lichtes von der Lichtquelle (1) gerichtet ist.

3. Fluoreszenzspektroskopische Meßsonde nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Sonde den Fotodetektoren Verstärker (9), Sample&Hold-Schaltungen und Analog/Digital-Wandler nachgeschaltet sind.

4. Fluoreszenzspektroskopische Meßsonde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Sonde ein Mikrorechner (10) angeordnet ist, der den Meßablauf steuert und die digitalisierten Meßwerte verarbeitet und speichert.

5. Fluoreszenzspektroskopische Meßsonde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtquelle (1) eine Quecksilberdampf Lampe ist.

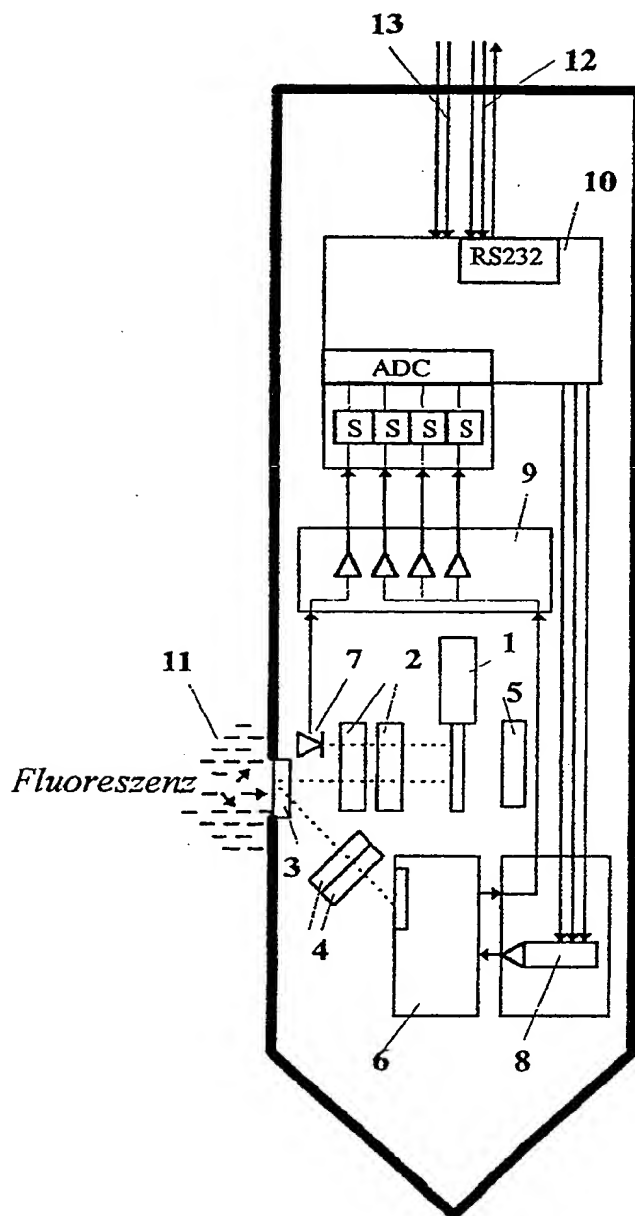
6. Fluoreszenzspektroskopische Meßsonde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sonde über Kabel einer seriellen Rechnerschnittstelle (12) und elektrische Leitungen (13) mit einem externen Gerät verbunden werden kann.

7. Fluoreszenzspektroskopische Meßsonde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Fotodetektor (6) zur Messung der Fluoreszenzstrahlung ein Photomultiplier ist.

8. Fluoreszenzspektroskopische Meßsonde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Photomultiplier (6) parallel mehrere Verstärker nachgeordnet (9) sind und daß die Verstärkerstufen (9) in der Verstärkung zueinander abgestuft sind.

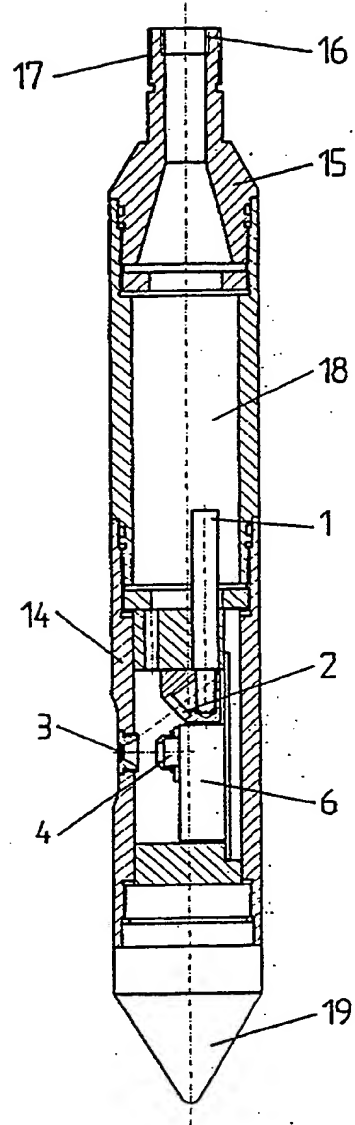
Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



\*

Fig. 1



**Fig. 2**

**Measurement probe for organic contaminants in water and earth by fluorescent spectroscopy**

Patent Number: DE19617106  
Publication date: 1997-10-23  
Inventor(s): KREMER CHRISTIAN (DE); LUCHT HARTMUT DR (DE)  
Applicant(s):: LLA UMWELTTECHNISCHE ANALYTIK (DE)  
Requested Patent: ☐ DE19617106  
Application Number: DE19961017106 19960419  
Priority Number(s): DE19961017106 19960419  
IPC Classification: G01N21/64 ; G01N33/18 ; G01N33/24  
EC Classification: G01N21/64P, G01N33/18D, G01N33/24  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

The probe has a light source (1) with spectral filters (2) between it and a window (3) which is in direct contact with the surrounding earth or water. The exciting light causes any aromatics or hydrocarbons within the medium to fluoresce and this radiation is filtered through further spectral filters (4) to a photomultiplier (6), which in turn is connected to a power supply and amplifier stages (9). Following the amplifier stages, sample and hold circuits and A-D converters are connected. A microprocessor (10) controls the measurement process, stores and processes digitised measurements. The probe is connected via power cable and data interface to an external device.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2